



267185

bario, cuando se los agrega como pigmentos a vehículos de pintura, producen pinturas cuyas películas se caracterizan por una mayor resistencia al deterioro o desfiguración por el desarrollo y la proliferación de microorganismos, y a la acumulación de suciedad asociada con ello. Las pinturas al aceite que contienen dióxido de titanio u otros pigmentos, cuyas películas son normalmente susceptibles de desintegración en polvo, es decir el desprendimiento de polvo suelto separable en, o justo debajo de, la superficie de la película, se hacen más resistentes a tal desintegración en polvo cuando la pintura incluye un pigmento de borato de bario. Esos usos de boratos de bario, inclusive el borosilicato de bario, y las ventajas ofrecidas por pinturas que contienen tales pigmentos, se describen con mayores detalles en la patente norteamericana nº 2.818.344.

Quando se los usa en pinturas de emulsión en agua, los boratos de bario tienen una tendencia a formar partículas cristalinas hidratadas de mayor tamaño y son más solubles en las fases acuosas de tales pinturas de emulsión que en aceites secantes u otros vehículos o solventes orgánicos. Recubriendo partículas de metaborato de bario con sílice amorfa hidratada, tal como se describe en la solicitud de patente norteamericana número de serie 859.104 presentada el 14 de diciembre de 1959, se pueden obtener partículas de pigmento que son menos lixiviables por agua que las partículas de metaborato de bario. Esos pigmentos de metaborato de bario recubierto son sílice retienen en una medida sustancial la deseable eficacia fungitóxica de los pigmentos de metaborato de bario no revestido, en películas de pintura. La solubilidad de metaborato de bario en agua a 20°C es apro-

267185

3.-



ximadamente de 0,7 g. por 100 ml. mientras que la cantidad total de sólidos que es extraíble o lixiviable a partir de pigmentos de metaborato de bario recubierto con sílice, por agua de modo de formar una solución saturada no es superior a 0,3 g. por 100 ml. de agua. Cuando el borato de bario y titanio puro de la presente invención se somete a lixiviación con agua, se encuentran en los extractos sustancias disueltas (determinadas por análisis como óxido de bario y trióxido de boro) en cantidades del orden de 0,005 g. por 100 ml. El término "lixiviación" se usa en la presente en su sentido limitado, para referirse solamente a la separación de componentes de una mezcla o de un compuesto por procedimientos de percolación o extracción.

La finalidad principal de la presente invención consiste en proveer una composición sólida blanca de materia que, cuando se la incorpora como pigmento en una película de pintura secada libera iones de bario y borato a un régimen más lento que el metaborato de bario no revestido o revestido con sílice, y que por tanto es también menos susceptible a lixiviación a partir de películas de pintura, por la lluvia o agua. Un objeto final de la presente invención consiste en proveer una pintura que deposite películas que son resistentes durante períodos más prolongados a la desfiguración por el desarrollo de moho y la acumulación de suciedad asociada con ello, que las películas depositadas a partir de pinturas preservadas con pigmentos de metaborato de bario no revestido o revestido con sílice. Otra finalidad de la presente invención consiste en proveer un pigmento que tenga las características deseables de los boratos de bario, pero que se preste mejor para ser usado en pinturas de emulsión acuosa y en composiciones acuosas destinadas al recubrimiento de papel, textiles y ma-

267185

4.-



teriales similares. Otras finalidades y ventajas de la presente invención, algunas de las cuales se mencionarán a continuación en la presente, serán evidentes para las personas prácticas en la materia a que pertenece ésta invención.

5 La presente invención se basa sobre el descubrimiento que el metaborato de bario forma un compuesto cristalino con dióxido de titanio, que es mucho menos fácilmente lixiviado por el agua que el metaborato de bario, el borosilicato de bario, o el metaborato de bario revestido con sílice, y sin embargo no es tan insoluble e inerte que el sulfato de bario. 10 Los pigmentos que consisten en, o contienen, este compuesto pueden ser usados en pinturas y composiciones acuosas para recubrimientos, como preservativos y para otros fines para los cuales hasta ahora eran menos apropiados los boratos de bario más solubles. 15

Este compuesto cristalino, que en la presente se llama borato de bario y titanio, puede ser representado por la fórmula empírica Berzeliana $BaO \cdot TiO_2 \cdot B_2O_3$, que corresponde a una composición estequiométrica de un 50,63% de óxido de bario (BaO), un 26,38% de dióxido de titanio (TiO_2), y un 22,99% de trióxido de boro (B_2O_3). Durante la lixiviación, el compuesto parece hidrolizarse lentamente para liberar iones de bario y borato, dejando el dióxido de titanio u otros compuestos de titanio como residuo insoluble. La cantidad 25 total de los constituyentes báricos y bóricos, determinados por análisis como óxido de bario (BaO) y trióxido de boro (B_2O_3), que son lixiables por agua a 25°C a partir de este compuesto, es del orden de 0,005 g. por 100 ml. lo que es solo levemente superior a la solubilidad de carbonato de bario en agua a esta temperatura. 30

El punto de fusión del borato de bario y titanio es de

267185



1008 \pm 5 $^{\circ}$ C y su índice de refracción está entre 1,94 y 1,96, lo que es superior al del metaborato de bario (1,54 a 1,56), determinado microscópicamente por medio de líquidos de índice de refracción determinante (ensayo de Becke). Su densidad es aproximadamente de 4,28 g. por cm³.

Al preparar el borato de bario y titanio y otros productos de la presente invención, las proporciones de los reactantes se controlan de modo de obtener productos que consisten esencialmente en borato de bario y titanio, o que contienen proporciones preseleccionadas de metaborato de bario conjuntamente con borato de bario y titanio.

Si bien es posible preparar composiciones que tengan proporciones de dióxido de titanio mayores que la estequiométrica requerida para formar el borato de bario y titanio especificado (26,38%), el exceso de dióxido de titanio en tales composiciones parece quedar sin combinarse y no afecta la lixivialidad del producto resultante, que es esencialmente la misma que la del borato de bario y titanio. Sin embargo, aquellos productos que contienen proporciones menores de compuestos lixiviables de bario y boro se agotarían en consecuencia más pronto en una película de pintura, que el borato de bario y titanio.

Es también posible preparar composiciones cuyo contenido de óxido de bario y trióxido de boro no se ajusta a la relación equimolecular representada por el metaborato de bario. Aunque se podría esperar que tales composiciones contengan algún borato de bario y titanio, la naturaleza de los demás constituyentes, y su lixivialidad, no podría predecirse ni controlarse, como lo es la lixivialidad de los productos de la presente invención.

En consecuencia, los productos de la presente invención han de ser considerados esencialmente como el compuesto



267185

llamado en la presente borato de bario y titanio, y mezclas de este compuesto con metaborato de bario. Estos productos pueden contener proporciones pequeñas o significantes de materiales iniciales no reaccionados, inclusive boratos de bario que no sean metaborato de bario, conjuntamente con impurezas o vestigios de impurezas presentes en, o atribuidas a, los compuestos químicos iniciales particulares a las sustancias usadas en su producción. Las impurezas pueden afectar al color y la lixivialidad de iones de bario y borato a partir del borato de bario y titanio, más de lo que tal vez afecten sus otras características físicas y químicas.

El contenido de dióxido de titanio de los productos de la presente invención no será mayor que aproximadamente el 26,4% ponderal del producto. Productos que tienen menos que ésta proporción de dióxido de titanio también contendrán metaborato de bario, puesto que la proporción de los restantes que contienen bario y boro, que se usa para producir borato de bario y titanio, es la misma que la estequiométrica-mente requerida para producir metaborato de bario.

Borato de bario y titanio, y pigmentos compuestos por mezclas de borato de bario y titanio y metaborato de bario pueden ser preparados de manera conveniente y directa calentando a temperaturas superiores o aproximadamente 700°C mezclas de dióxidos de titanio y metaborato de bario, o mezclas de dióxido de titanio y reactantes que producen metaborato de bario, tales como hidróxido de bario, sulfuro de bario, y carbonato de bario como fuentes de óxido de bario; y ácido bórico como fuente de trióxido de boro. También se los puede preparar calentando mezclas de titanato de bario y trióxido de boro o sustancias que producen trióxido de boro, tales como ácido bórico.

267185



En tales procedimientos, las características de los productos dependen de las proporciones estequiométricas de los reactivos que se usan, de la temperatura del calentamiento, y de la duración del período de calentamiento. Por lo general son adecuadas temperaturas dentro de la escala de 700°C a 1300°C y periodos de calentamiento entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 24 horas. Puesto que las características de los productos quedan esencialmente inalteradas cuando el calentamiento se efectúa durante periodos más largos que los requeridos para producir el deseado borato de bario y titanio a la temperatura particular, la mención del periodo máximo de 24 horas debe ser considerada como una cuestión de conveniencia de trabajo más bien que una limitación significativa.

Uno de los procedimientos preferidos para producir los productos y el compuesto de la presente invención comprende calentar juntos, en mezcla, dióxido de titanio hidratado y metaborato de bario precipitado. El metaborato de bario precipitado puede ser preparado convenientemente por reacción de soluciones de sulfuro de bario o hidróxido de bario con soluciones de tetraborato sódico. El dióxido de titanio hidratado puede ser preparado fácilmente por hidrólisis de tetracloruro de titanio o sulfato de titanio.

Cuando se calienta la masa de partículas mezcladas de metaborato de bario y dióxido de titanio hidratado, el agua es gradualmente expulsada y, a medida que sube la temperatura las partículas se concrecionan, empezando a 700°C aproximadamente, para formar una masa sólida coherente, sin una fusión cabal. El término "concreción" o "concrecionar" se usa en la presente para establecer una distinción con respecto a la fusión y la calcinación; esta última, en su acepción limitada, es



267185

generalmente considerada como refiriéndose a un procedimiento de calentamiento en que partículas más grandes se tornan friables y son reducidas a partículas de menor tamaño.

5 Mezclas de metaborato de bario y dióxido de titanio que han sido concrecionadas de ésta manera, contienen proporciones sustanciales de, o pueden componerse totalmente del borato de bario y titanio de la presente invención, según sea el tamaño de las partículas individuales, la temperatura y el período de calentamiento a que se han sometido. Al subir la
10 temperatura del calentamiento más allá de 900°C, estas masas se hacen progresivamente más coherentes y se funden para proporcionar un líquido claro a 1003°C aproximadamente. Si bien la temperatura del calentamiento se puede hacer subir a 1300°C aproximadamente, en la práctica, y para facilitar la
15 subsiguiente pulverización o molienda, el calentamiento no necesita ser llevado normalmente al punto de la fusión total de la masa. Los productos obtenidos por concreción o fusión son luego desintegrados para producir partículas de tamaños apropiados para su uso en la formulación de pinturas y otras
20 composiciones, como las a que se hace referencia en la presente.

Dióxido de titanio proveniente de otras fuentes, inclusive calidades comerciales de pigmentos de dióxido de titanio anatásico, pigmentos de dióxido de titanio rutilico, y minerales de dióxido de titanio, puede ser usado en lugar de los
25 productos hidratados más reactivos obtenidos por hidrólisis de tetracloruro de titanio o sulfato de titanio.

Se puede usar sulfuro de bario en lugar de carbonato de bario o hidróxido de bario, como fuente de bario. Se le puede
30 fundir directamente con ácido bórico y dióxido de titanio para producir borato de bario y titanio y otros productos de la



267185

presente invención, según se ilustra en el ejemplo 4 que más adelante se consigue. Durante el calentamiento de tales mezclas son expulsados sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre.

5 Las características de los productos producidos mediante cualquiera de los procedimientos de la presente invención dependen de la pureza de los reactantes originales y de cualesquiera procedimientos de purificación subsiguientes a que se sometieren los productos.

EJEMPLO 1

10 Producción de borato de bario y titanio a partir de carbonato de bario, dióxido de titanio, y ácido bórico, por fusión.

(a) Preparación de dióxido de titanio hidratado.

15 El dióxido de titanio hidratado que se usó en éste ejemplo y en los subsiguientes, se preparó como sigue:

Tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) técnico se agregó de a gotas a una cantidad, de peso establecido, de hielo picado contenido en un vaso picado sumergido en un baño de hielo. Se agregó tetracloruro de titanio suficiente para estar presente una cantidad equivalente a aproximadamente un 10% ponderal de dióxido de titanio. Luego se agregó con agitación hidróxido de amonio acuoso (solución de NH_3 al 28%), manteniendo mientras tanto la temperatura entre 10 y 20°C hasta no producirse más ninguna precipitación. El dióxido de titanio hidratado precipitado se separó entonces por filtración y se lavó con varias porciones de agua hasta que el agua de lavado carecía esencialmente de iones de amonio y cloruro. Antes de usarlo, una muestra de este dióxido de titanio hidratado se encendió para determinar su contenido de dióxido de titanio (TiO_2).

30 (b) Mezcladura y fusión.



267185

Cantidades estequiométricas de calidades reactivas de carbonato de bario (BaCO_3 ; peso molecular, 197,4), ácido bórico (2 moles de H_3BO_3 ; peso molecular, 61,84) y dióxido de titanio hidratado (TiO_2 ; peso molecular, 79,90) preparado de la manera arriba descrita, se mezclaron entre sí por molienda en almirez y se colocaron en un crisol de platino. La mezcla se calentó entonces en un horno de mufla cerrado hasta fusión y se mantuvo a más de la temperatura de fusión /aproximadamente 1100°C / durante 1 hora aproximadamente, durante el cual calentamiento contenido del crisol se arremolinó periódicamente para distribuir la masa fundida, que era de color amarillo. Durante el calentamiento se desprendieron agua y anhídrido carbónico, La masa se dejó cristalizar y enfriar lentamente. El producto fundido, que después del enfriamiento era de color blanco, se pulverizó entonces en un mortero. Tal como preparado, las partículas del producto eran cristalinas bajo el microscopio polarizante y tenían un índice de refracción entre 1,94 y 1,96.

(c) Extracción de los productos con agua para determinar su lixivialidad.

La cantidad de material que es lixiviable o extraíble a partir de los productos por agua, se determinó de la siguiente manera: cinco (5) g. del producto se introdujeron en 100 ml. de agua destilada previamente hervida, contenida en una botella de polietileno provista de un tapón, y la suspensión se agitó durante 20 horas a temperatura de ambiente. La solución clara o extracto se separó entonces del residuo sólido por filtración y el residuo se agregó a una segunda cantidad de 100 ml. de agua y la suspensión se agitó nuevamente durante 20 horas y se filtró. La extracción del producto se continuó de esta manera para observar la constancia de la

267185



composición de los extractos sucesivos.

Cada uno de los extractos así obtenidos se analizó entonces con respecto a su contenido de bario y boro. En el caso de los productos de la presente invención, los extractos carecían de compuestos de titanio solubles, indicando que el borato de bario y titanio se hidroliza lentamente en contacto con agua para liberar iones de bario y borato.

Los extractos se analizaron con respecto a bario y boro, y los resultados se consignan en la presente como óxido de bario (BaO) y trióxido de boro (B_2O_3) en g. por 100 ml. de extracto.

Los resultados de las extracciones del producto de este ejemplo con agua de la manera arriba explicada, eran los siguientes:

	<u>extracción nº</u>	<u>BaO g/100 ml.</u>	<u>B₂O₃g/100 ml.</u>
15	1	0,076	0,056
	2	0,057	0,045
	3	0,018	0,015
	4	0,0062	0,0056
20	5	0,0032	0,0035
	6	0,0026	0,0030
	7	0,0020	0,0025
	8	0,0016	0,0023
	9	0,0013	0,0020
25	10	0,0014	0,0024

(d) análisis de difracción de rayos "X" en polvo

Los espaciados interplanares observados al examinar el precedente producto mediante métodos analíticos convencionales de difracción de rayos "X" en polvo, eran los siguientes:

267185



	espaciado interplanar (valores d)	intensidad relativa $I/I_1 \times 100$
	Angstrom	
	5,53	98
5	4,24	15
	3,88	74
	3,00	100
	2,91	16
	2,74	49
10	2,64	26
	2,52	25
	2,29	10
	2,16	12
	2,11	18
15	1,86	71
	1,82	41
	1,61	8
	1,54	19
	1,37	36
20	1,13	17
	0,99	23

En la precedente tabla, los espaciados interplanares o distancias entre planos en el cristal se expresan en unidades "Angstrom" y representan los valores d obtenidos a partir de la ecuación de Bragg: $n \lambda = 2d \sin \theta$, en que n es el orden de difracción (es decir, 1 u otro número entero), λ es la longitud de onda de los rayos "X" en unidades Angstrom, y θ es el ángulo incidente o la mitad del ángulo de dispersión de los rayos. La intensidad relativa (I/I_1) es el cociente de la intensidad de la línea de difracción particular en unidades arbitrarias (I) y la intensidad de la línea

267185

más fuerte en las mismas unidades arbitrarias (I_1).

Los precedentes resultados de difracción de rayos "X" se obtuvieron mediante mediciones directas con un espectrogoniómetro provisto de un tubo de contador proporcional, en el cual la exploración angular se efectuó a razón de 2 grados por minuto. La fuente de rayos "X" era un tubo con blanco de cobre cuya radiación se filtró a través de un disco de níquel para producir una radiación que tenía una longitud de onda eficaz de 1,54 Angstrom.

Los precedentes datos de difracción de rayos "X", que se obtuvieron con el producto de este ejemplo, difieren de los del metaborato de bario, titanato de bario y de los dióxidos de titanio tanto anatásico como rutilico. Puesto que estos datos son característicos de la forma y del espaciado de los cristales y son así característicos de compuestos químicos más bien de que elementos o grupos químicos, prueban de manera concluyente que el producto formado no es simplemente una mezcla de los materiales iniciales individuales, sino que es un compuesto químico. Se cree que su diagrama de difracción de rayos "X" es único en su género y diferente del de cualquier otro compuesto cuyos datos de difracción se han determinado, o sobre los cuales se ha informado, hasta ahora.

Si bien una línea (3,00 Å) aparece en el precedente diagrama de difracción de rayos "X" con la misma intensidad relativa con que aparece en el diagrama de difracción de rayos "X" del metaborato de bario, la ausencia de otras líneas de metaborato de bario relativamente fuertes, y la presencia de líneas que no se encuentran en el metaborato de bario, establecen que el producto no es metaborato de bario.

30 EJEMPLO 2

Producción de una mezcla fundida de borato de bario y titanio,



267185

y metaborato de bario.

Carbonato de bario, dióxido de titanio hidratado preparado de la manera descripta en el ejemplo 1, y ácido bórico se mezclaron en proporciones tales que se obtuvo una mezcla estequiométricamente equivalente a un mol de dióxido de titanio por dos moles de óxido de bario y dos moles de trióxido de boro. Esta mezcla se molió en un mortero con una mano de almirez y se transfirió a un crisol de platino en el cual se la calentó durante 1 hora en un horno de mufla cerrado a una temperatura de 1100°C aproximadamente. La masa fundida clara se solidificó al enfriarse para proporcionar un material cristalino blanco que se molió y se sometió a ensayos de lixiviación según descritos en el precedente ejemplo 1 (c). Óxido de bario y trióxido de boro aparecieron en las lixivitaciones iniciales de este producto, en la relación ponderal de 2,18 a 1. La relación ponderal del óxido de bario al trióxido de boro, en el metaborato de bario, es de 2,20 a 1. La relación ponderal, así como la cantidad del material extraído, disminuyeron durante lixivitaciones sucesivas del producto.

Los resultados de las lixivitaciones eran los siguientes:

extracción nº	BaO, g/100 ml.	B ₂ O ₃ , g/100 ml.
1	0,433	0,197
2	0,444	0,203
3	0,207	0,104
4	0,088	0,064
5	0,0397	0,0310
6	0,0065	0,0067
7	0,0034	0,0029
8	0,0027	0,0018
9	0,0025	0,0021
10	0,0024	0,0016

267185



Los análisis de las primeras extracciones indican que el metaborato de bario en el producto fundido se separaba del producto por lixiviación al régimen de lixiviación que se puede esperar del metaborato de bario, y que, después de la séptima extracción, las cantidades lixiviadas eran las que se podían esperar que se separaran por lixiviación a partir de borato de bario y titanio esencialmente puro. El residuo después de 10 lixivaciones se examinó y su diagrama de difracción de rayos "X" era el siguiente.

	espaciado interplanar (valores d)	intensidad relativa $I/I_1 \times 100$
	Angstrom	
	5,50	18,4
	4,23	21,9
15	3,86	73,7
	3,00	100
	2,74	9,6
	2,63	21,1
	2,52	32,4
20	2,29	13,2
	2,16	18,4
	2,11	27,2
	1,85	43,9
	1,83	14,9
25	1,61	14,9
	1,53	14,9
	1,37	11,4

Los precedentes datos de difracción de rayos "X" confirman que el residuo después de la décima lixivación consistía esencialmente en borato de bario y titanio.

Productos como los susodichos, que contienen metaborato

267185



de bario conjuntamente con borato de bario y titanio, son evidentemente deseables cuando se requiere una liberación inicialmente elevada de iones de bario y borato, como por ejemplo, en pinturas de emulsión, en cuyo caso se desea la preservación de la pintura en su continente original, así como una protección duradera de la película de pintura contra la desfiguración por el desarrollo de moho. Relaciones similares están también involucradas en la producción de recubrimientos preservativos para envoltorios de papel y cartones para jabón y productos similares que son susceptibles de deterioro bajo la acción de moho y bacterias.

EJEMPLO 3

Preparación de borato de bario y titanio concrecionado a partir de sulfuro de bario, dióxido de titanio hidratado, y bórax.

A una solución acuosa de sulfuro de bario de calidad comercial, mantenida a una temperatura entre 55 y 60°C en un continente provisto de un agitador y un condensador de reflujo, se agregó con agitación dióxido de titanio hidratado preparado de la manera descrita en el ejemplo 1(a), en una cantidad equivalente a un mol de TiO_2 por cada mol de BaS en la solución, seguido por una cantidad de pentahidrato de bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$) equivalente a medio mol por cada mol de sulfuro de bario (BaS). Durante esta adición se desprendió cierta cantidad de sulfuro de hidrógeno, y la mezcla de reacción adquirió un color amarillo pálido. Luego, la mezcla se calentó a 100°C dentro de 20 minutos y el calentamiento se hizo continuar a una temperatura tal que se mantuvo un reflujo suave durante 4 horas más, después de lo cual se la enfrió a 70°C, los sólidos se separaron por filtración, y se lavaron con una cantidad de agua aproximadamente equivalente al volumen del



filtrado.

A esta altura, el producto era un sólido amorfo blanco que tenía una gran proporción de agua. Cuando una muestra se sacó y se secó durante la noche en un horno mantenido entre
5 140 y 150°C, y luego se pulverizó en un mortero, las partículas resultaron tener índices de refracción entre 1,62 y 1,80, determinados microscópicamente mediante líquidos de índice de refracción determinante. Este producto intermedio, al ser
10 1 (c), no es tan lixiviable como el metaborato de bario ni es tan no-lixiviable como el borato de bario y titanio. Los resultados de los ensayos de lixiviación eran los siguientes:

extracción nº	BaO, g/100 ml.	B ₂ O ₃ , g/100 ml.
1	0,132	0,071
15 2	0,116	0,068
3	0,105	0,066
4	0,096	0,063
5	0,095	0,063

El producto secado, así preparado a partir de sulfuro de bario, bórax, y dióxido de titanio hidratado, se calentó entonces en un crisol de platino a 900°C durante un período entre 2 y 3 horas. El producto resultante no era una masa fundida sólida, como la descrita en el precedente ejemplo 1, sino que era una masa concrecionada de partículas granulares individuales cuyas superficies estaban fundidas entre sí en varios
25 puntos, pero que sin embargo estaban separadas por huecos, de textura similar a la ceniza porosa que se forma después de quemar un bloque de carbón. El producto concrecionado, después de molerlo en un mortero, consistía en partículas cristalin
30 linas blancas que tenían índices de refracción entre 1,94 y 1,96. El borato de bario y titanio concrecionado así preparado,



al ser lixiviado con agua de la manera descrita en el ejemplo 1 (c), proporcionó, en respuesta a lixiviaciones repetidas, extractos que arrojaron por análisis un total de aproximadamente 0,005 g. por 100 ml. de óxido de bario y trióxido de boro, que es esencialmente la lixiviación del producto descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Producción de borato de bario y titanio a partir de sulfuro de bario, dióxido de titanio hidratado, y ácido bórico.

Una mezcla de 12,5 g. de dióxido de titanio hidratado, preparado por hidrólisis de sulfato de titanio y acusando por análisis un 64,0% ponderal de TiO_2 (equivalente a 0,10 mol de TiO_2), se molió conjuntamente con 12,4 g. de ácido bórico (0,20 mol). Esta mezcla pastosa se transfirió entonces a un vaso picudo de vidrio y se le agregaron 120 g. de una solución al 14,1% ponderal de una calidad comercial de sulfuro de bario (equivalente a 0,10 mol). Gradualmente se desprendió sulfuro de hidrógeno.

La mezcla pastosa se calentó entonces sobre una plancha caliente. Para protegerla contra el aire, un embudo de vidrio se invirtió y se colocó en el vaso picudo inmediatamente sobre la superficie de la mezcla pastosa, y un chorro de nitrógeno se introdujo a través de la punta del embudo para proveer una capa de gas nitrógeno y permitir el desprendimiento de cantidades adicionales de agua y sulfuro de hidrógeno. Luego la mezcla se calentó sobre la plancha caliente hasta 150°C y el calentamiento se hizo continuar durante dos horas a esta temperatura hasta que el producto parecía seco. La mezcla seca, en la cual eran visibles partículas de azufre libre, se introdujo entonces en un horno de mufla y se calentó a una temperatura de 700°C durante un período de dos horas para oxi-



267185

dar el azufre y expulsarlo como dióxido de azufre. La mezcla resultante se colocó entonces en un crisol de platino y se calentó en el mismo hasta producirse la fusión, cosa que sucedió a una temperatura de 1250°C aproximadamente.

5 El producto de este ejemplo era sustancialmente idéntico en todo sentido al borato de bario y titanio de los ejemplos anteriores. En respuesta a la extracción con agua de la manera descrita en el precedente ejemplo 1 (c), se obtuvieron los siguientes resultados de lixiviabilidad:

10	<u>Extracción nº</u>	<u>BaO, g/100 ml.</u>	<u>B₂O₃, g/100 ml.</u>
	1	0,143	0,170
	2	0,047	0,049
	3	0,010	0,010
	4	0,007	0,007
15	5	0,008	0,007
	6	0,004	0,004
	7	0,004	0,004
	8	0,004	0,004
	9	0,003	0,004
20	10	0,003	0,003

Por cuanto la precedente memoria descriptiva comprende formas preferidas de realización de la invención, que se eligieron a título ilustrativo, ha de quedar entendido que la invención no se limita a tales formas de realización específicas, y que se pueden efectuar en la misma modificaciones, variaciones y alternativas, inclusive las descritas o sugeridas más arriba en la presente en la sección que precede a los ejemplos específicos, o que se requieran para adoptar los procedimientos a la producción de tandas mayores.

30

NOTA

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las si-



207185

siguientes reivindicaciones:

1.^a.-Nuevo procedimiento para la obtención de borato de bario y titanio, así como los pigmentos que contienen el mismo, caracterizado porque la composición obtenida consiste esencialmente en el borato de bario y titanio que presenta la fórmula $BaO \cdot TiO_2 \cdot B_2O_3$, donde las partículas sólidas están compuestas en esencia de una sustancia del grupo que consiste en el compuesto borato de bario y titanio y mezclas fundidas de metaborato de bario y dicho borato de bario y titanio.

2.^a.-Nuevo procedimiento para la obtención de borato de bario y titanio, así como los pigmentos que contienen el mismo, según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende calentar a una temperatura entre aproximadamente $700^{\circ}C$ y aproximadamente $1300^{\circ}C$ durante un período aproximado de 10 minutos y de 24 horas una mezcla formada por dióxido de titanio y una sustancia del grupo que consiste en metaborato de bario y mezclas de compuestos de bario y de boro que, por tal calentamiento, son convertibles en metaborato de bario, y mezclas de titanato de bario y compuestos de boro que, por tal calentamiento, son convertibles en trióxido de boro, en cantidades tales que el contenido de dióxido de titanio del producto resultante no excede el 26,4% ponderal.

3.^a.-Nuevo procedimiento para la obtención de borato de bario y titanio, así como los pigmentos que contienen el mismo, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se calienta a una temperatura entre aproximadamente $700^{\circ}C$ y aproximadamente $1300^{\circ}C$ durante un período de 10 minutos y 24 horas una mezcla de metaborato de bario y dióxido de titanio conteniendo no más de un 26,4% de dióxido de titanio sobre la base del peso seco.

4.^a.-Nuevo procedimiento para la obtención de borato de bario y titanio, así como los pigmentos que contienen el mismo, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se calienta



267185

juntos en mezcla metaborato de bario y dióxido de titanio en proporciones aproximadamente equimoleculares a una temperatura entre 700°C y 1300°C durante un período de 10 minutos y 24 horas.

5 5ª.-Nuevo procedimiento para la obtención de borato de bario y titanio, así como los pigmentos que contienen el mismo, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se calienta juntos en mezcla sulfuro de bario, dióxido de titanio, y ácido bórico en la relación molecular aproximada de 1:1:2, respectivamente, a una temperatura de 700°C a 1300°C durante un período entre 10 minutos y 24 horas.

10 6ª.-Nuevo procedimiento para la obtención de borato de bario y titanio, así como los pigmentos que contienen el mismo, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones comprenden borato de bario y titanio.

15 7ª.-NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BORATO DE BARIO Y TITANIO, ASÍ COMO LOS PIGMENTOS QUE CONTIENEN EL MISMO.-----

Según se describe en la presente memoria que consta de veinte y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 de mayo de 1.961

F. F.

